

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-219797  
(P2000-219797A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 61/06  
C 0 8 K 7/14  
9/04  
// (C 0 8 L 61/06  
33:20)

識別記号

F I  
C 0 8 L 61/06  
C 0 8 K 7/14  
9/04

テーマコード(参考)  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-25375

(22)出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)

(71)出願人 000236609

フド一株式会社  
東京都大田区西六郷4丁目11番26号

(72)発明者 柏 武人  
東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド  
一株式会社内

(72)発明者 山崎 一正  
東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド  
一株式会社内

(72)発明者 山口 清二  
東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フド  
一株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐熱衝撃性フェノール樹脂成形材料組成物

(57)【要約】

【目的】耐熱性を有し高い衝撃強度、曲げタワミ性に優れた成形品、硬化物を与え、バランスのとれた特性を示すフェノール樹脂成形材料で、流動性にも優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフェノール樹脂成形材料組成物に関する。

【解決手段】補強材としてガラス纖維および樹脂処理ガラス纖維粉碎物を使用するもので、レゾール型フェノール樹脂、ガラス纖維、樹脂処理ガラス纖維粉碎物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体および無機充填剤を主成分として含有するフェノール樹脂成形材料組成物。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** (1) レゾール型フェノール樹脂20~40重量%、(2) ガラス繊維30~60重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉碎物5~20重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体3~10重量%、および(5) 無機充填材5~15重量%を主成分として含有することを特徴とするフェノール樹脂成形材料組成物。

**【請求項2】** 樹脂処理ガラス繊維粉碎物は、ガラス繊維、ガラス織布あるいはガラスマットを熱硬化性樹脂で処理し、乾燥後粉碎したものである請求項1記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

**【請求項3】** 樹脂処理ガラス繊維粉碎物は、ガラス繊維成分含有量が70~90%である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

**【請求項4】** アクリロニトリル・ブタジエン共重合体が、部分架橋された共重合体で、溶解度指数(S P値)が9~11である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

**【請求項5】** 無機充填材が、焼成クレー、未焼成クレー、ヘッドマナイト、ウォラストナイト、マイカ、シリカ粉末、炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

**【請求項6】** 硬化剤、離型剤、硬化助剤および着色剤、シラン系あるいはチタン系カップリング剤を含有してなる請求項1~5記載のフェノール樹脂成形材料組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、射出成形において高い衝撃強度、曲げタワミ性を有し耐熱性に優れ、バランスのとれた特性を示す成形品を与えるフェノール樹脂成形材料組成物に関する。さらに本発明のフェノール樹脂成形材料組成物は流動性が良好であり射出成形用成形材料として有用である。

**【0002】**

**【従来技術】** フェノール樹脂成形材料は、機械的強度、耐熱性、寸法安定性等にすぐれていることから、従来より自動車部品、電気、電子等の分野に広く利用されてきている。

**【0003】** しかしながらフェノール樹脂をはじめ熱硬化性樹脂は耐熱性に優れている反面、脆く割れ易い欠点がある。この欠点を改良する方法として従来から数多くの種々の方法がとられてきている。たとえば、衝撃強度を付与する方法としてガラス繊維を配合したり、あるいは種々のゴム成分を配合する方法、さらにはゴム変性したフェノール樹脂を使用する方法などがある。またガラスローピングにフェノール樹脂ワニスを含浸させ乾燥したプリプレグを適当な長さに切断して使用する方法等がある。

**【0004】** しかし、前者において、ガラス繊維を配合

する方法では相応の強度を得るためにには相当の量を配合することが必要であるが、多量のガラス繊維を配合することは成形性の点で問題がある。またゴム成分を配合した場合は耐熱性が低下したり、フェノール樹脂成形材料の特徴の一つである耐クリープ性が低下する傾向がある。一方後者の場合は成形方法が圧縮成形に限られるという欠点がある。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、耐熱性を有し、高い衝撃強度、曲げタワミ性にすぐれた成形品、硬化物を与えるバランスのとれた特性を示し、特にコンピュータ用成形材料として有用であり、さらに流動性にも優れており射出成形用材料として使用するのに好適なフェノール樹脂成形材料を得ることを目的とするものである。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者は、上記の課題を解決すべく多角的に種々検討を行った結果、補強材としてガラス繊維および樹脂処理ガラス繊維粉碎物を使用することにより、フェノール樹脂の特徴である耐熱性、耐クリープ性を損なうことなく、高い衝撃強度および曲げタワミ性を有し、その上流動性がよく射出成形可能なフェノール樹脂成形材料組成物を見出した。

**【0007】** すなわち、本発明はレゾール型フェノール樹脂、ガラス繊維、樹脂処理ガラス繊維粉碎物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体および無機充填材を主成分とし含有するフェノール樹脂成形材料組成物であって、(1) レゾール型フェノール樹脂20~40重量%、(2) ガラス繊維30~60重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉碎物5~20重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体3~10重量%、および(5) 無機充填材5~15重量%を主成分として含有してなるフェノール樹脂成形材料組成物に関するものである。

**【0008】** また、本発明は(1) レゾール型フェノール樹脂20~40重量%、(2) ガラス繊維30~60重量%、(3) 樹脂処理ガラス繊維粉碎物5~20重量%、(4) アクリロニトリル・ブタジエン共重合体3~10重量%、および(5) 無機充填材5~15重量%を主成分とし、硬化剤、離型剤、硬化助剤および着色剤、さらにはシランカップリング剤を含有してなるフェノール樹脂成形材料組成物に関するものである。

**【0009】**

**【発明の実施態様】** 本発明のフェノール樹脂成形材料組成物について具体的に説明する。本発明においては、樹脂成分としてはレゾール型フェノール樹脂が使用され、一般的には20~40重量%の範囲で使用される。

**【0010】** レゾール型フェノール樹脂は、主としてメチレンエーテル結合およびメチロール基を有する樹脂であるが、メチレンエーテル結合を比較的多量に含有する

いわゆるエーテル型レゾールフェノール樹脂が、耐熱性、機械的特性が良好な成形品が得られることから好ましい。なお、樹脂成分としてノボラック型フェノール樹脂を一部併用することもできる。この際ノボラック型フェノール樹脂は3～40重量%が使用される。

【0011】ガラス纖維は纖維長1～6mm、纖維径6～13μmのものが使用され、30～60重量%の範囲で配合される。配合量が30重量%より少ないと衝撃強度の向上が望めず、60重量%を超える量では材料化（コンパウンド化）が困難となり好ましくない。

【0012】本発明において使用される樹脂処理ガラス纖維粉碎物は、ガラス纖維、ガラス織布あるいはガラスマットを、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂で、たとえば含浸等により処理し乾燥後粉碎したものである。これらの中でもフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で処理された粉碎物が好ましい。この樹脂処理ガラス纖維粉碎物は成形材料組成物中5～20重量%が使用され、使用量が20重量%を超える量の使用は配合時の分散性に、コンパウンド化に長時間を要するなどの難点があり、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。5重量%より少ない時は所期の効果が達成されない。

【0013】本発明において、この樹脂処理ガラス纖維粉碎物はガラス纖維成分が70～90%であるものが好ましく、また粉碎物の大きさは、長さ3mm～15mmのものが好ましい。該粉碎物の長さが余りに大きい場合は配合時の分散性に難がありコンパウンド化に長時間を要し、また硬化物の機械的特性を損なうことにもなり好ましくない。

【0014】このような樹脂処理ガラス纖維粉碎物は、たとえばガラス纖維強化成形品の端材などの廃材を粉碎したものなども使用することができる。

【0015】本発明において上記の樹脂処理ガラス纖維粉碎物を使用することにより、補強効果を高めるためにガラス纖維のみを使用するのに比べフェノール樹脂とガラス纖維との相溶性が良好でありフェノール樹脂とガラス纖維の密着性が高められ成形品、硬化物の機械的強度等の特性、例えば、本発明の成形材料組成物をコンミテータ用材料として使用した場合の加熱時の回転強度の低下が少ないと優れた効果が得られる。

【0016】本発明において配合されるアクリロニトリル・ブタジエン共重合体（以下NBRと記す）は、いわゆる部分架橋されたものが好適に使用される。この部分架橋NBRはモノマーとしてブタジエンの二重結合にアクリロニトリルを架橋させたものを適当な割合使用してブタジエンとアクリロニトリルを共重合させたものであり、たとえばPNC-38（JSR株式会社）、PXL-38.20（バイエルポリマー社）などの商品名で市

販されているものが使用される。この部分架橋NBRは3～10重量%が使用され、3重量%よりも少ない使用量では初期の目的が達成されず、10重量%を超える量の使用は成形品、硬化物の機械的強度、耐熱性などが低下し好ましくない。

【0017】本発明で使用される無機充填材としては、焼成クレー、未焼成クレー、ヘッドマナイト、ウォラストナイト、マイカ、シリカ粉末、炭酸カルシウム等が例示される。無機充填材は、5～15重量%の範囲で使用される。無機充填材の使用は成形加工性を良好にし、硬化物の機械的特性がバランスのとれた成形品が得られる。15重量%を超える量の使用は成形品硬化物の機械的特性が低下し好ましくなく、5重量%より少ない量では所望する性能を達成することができない。

【0018】さらに、本発明において、フェノール樹脂と、ガラス纖維をはじめ、その他の無機充填材との密着性を向上させるためにシラン系あるいはチタン系のカップリング剤を少量、通常成形材料組成物中0.5～2.0重量%配合することが好適である。このようなカップリング剤としては、たとえば、アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノアルキルアルコキシラン、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネートのようなアミノアルキルチタネートなどが例示される。

【0019】また硬化剤、硬化助剤として通常使用される水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が使用される。その他に本発明成形材料組成物には離型剤、着色剤などのフェノール樹脂成形材料に配合されるものが所望に応じて使用することができる。

【0020】本発明の成形材料組成物は、樹脂成分、ガラス纖維、樹脂処理ガラス纖維粉碎物、NBRおよび無機充填材、さらに硬化剤、離型剤、その他の添加剤を配合し加熱ロール、加熱ニーダー、押出機等により溶融混練し、混練物をシート状としたのち粉碎して材料化する方法、あるいは高速翼回転式混合機、たとえばヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどによりガラス纖維、樹脂処理ガラス纖維粉碎物、無機充填剤等を樹脂成分と混合・混練して材料化する方法など従来から利用されている方法により得ることができるが、加熱ロール、加熱ニーダー、押出機等により材料化する方法が、機械的特性と耐熱性、寸法安定性などにバランスのとれた特性を示す硬化物が得られ好ましい。なお、高速翼回転式混合機により混合・混練して材料化する際にはレゾール型フェノール樹脂はメタノール等アルコール類、ケトン類などの溶剤に溶解した液状樹脂として配合することができる。この際の樹脂濃度は70%程度は一般的である。

【0021】

【実施例】次に本発明について実施例および比較例を挙げ説明する。

50 実施例

表1に示した配合処方による配合混合物を加熱ロールで混練して所定の成形材料組成物を得た。この成形材料組成物について各物性を測定した。なお物性測定は射出成形機により金型温度170℃、シリンダー温度90℃、硬化時間60秒の条件で試験片を成形した。シャルピー衝撃強度、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げタワミ性はJ I \*

\* S 6911に準じて測定した。また、充填用樹脂として本発明の成形材料組成物を使用したコンミテータの機械特性〔回転破壊強度(rpm) (破壊が生じるまでの回転数)〕を示す。

## 【0022】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
(処方) / (wt %)			
レゾール型フェノール樹脂	30	30	30
ガラス繊維	40	35	50
樹脂処理ガラス繊維粉碎物	10	15	--
部分架橋NBR	5	5	5
無機充填剤	10	10	10
硬化剤その他添加剤	5	5	5
(物性)			
シャルピー衝撃強度 (kJ/m)	7.0	7.5	5.5
曲げ強度(MPa)	200	210	160
曲げ弾性率(MPa)	13600	13000	14500
曲げタワミ(mm)	2.8	3.0	2.0
荷重タミ温度(℃)	270	270	270
回転破壊強度(rpm)	42000	45000	38000

回転破壊強度：300℃霧団気中における破壊するまでの回転数。

## 【0023】

【発明の効果】本発明のフェノール樹脂成形材料組成物は、流動性が良好であり射出成形用成形材料として有用であり、射出成形により成形された成形物は高い衝撃強

度(シャルピー強度)、曲げタワミ性を有し、耐熱性に優れ、バランスのとれた特性を示す成形品、硬化物を与えることができ、自動車、電気機器などのコンミテータ用材料等として有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 長田 守世

東京都大田区西六郷4丁目11番26号 フード  
一株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AC072 CC041 DE238 DJ008

DJ018 DJ038 DL006 DL007

EU189 EX079 EZ009 FA046

FA047 FB267 FD016 FD017

FD018 FD090 FD149 FD150